

Requested Patent: EP0515857A1

Title:

PROCESS FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF EXHAUST GASES  
FROM DIESEL ENGINES. ;

Abstracted Patent: EP0515857 ;

Publication Date: 1992-12-02 ;

Inventor(s):

BROECKER FRANZ JOSEF DR (DE); RUPPEL WILHELM DR (DE); WUENSCH  
MARTIN DR (DE); AGAR DAVID DR (DE); DAUDEL HELMUT (DE); GAERTNER  
UWE (DE); KOECHER OLIVER (DE); MORSEBACH BERND (DE) ;

Applicant(s): BASF AG (DE) ;

Application Number: EP19920107266 19920429 ;

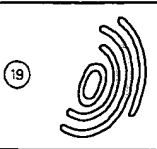
Priority Number(s): DE19914117143 19910525 ;

IPC Classification: B01D53/30; B01D53/36 ;

Equivalents: DE4117143, ES2077281T ;

#### ABSTRACT:

Process for selective catalytic reduction of exhaust gases from motor vehicle diesel engines with timed addition of NH<sub>3</sub> or NH<sub>3</sub>-releasing substances, the timed superstoichiometric NH<sub>3</sub> addition being controlled in such a manner that the addition, after its start, is only terminated when, at a defined site in the catalyst bed, a high NH<sub>3</sub> concentration, which is established as a threshold value, is obtained in the gas phase and is only started again when the NH<sub>3</sub> stored in the catalyst has been substantially consumed by the reaction, this time point being determined by calculation by approximation of the NO<sub>x</sub>, produced by the engine over the period since the beginning of metering or alternatively from the end of metering, from the engine characteristics and operating time and taking into account the average separation efficiency.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 515 857 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 92107266.6

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/36, B01D 53/30

22 Anmeldetag: 29.04.92

30 Priorität: 25.05.91 DE 4117143

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.12.92 Patentblatt 92/49

64 Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Agar, David, Dr.  
Eichhornshoehe 37 a  
W-6149 Rimbach(DE)  
Erfinder: Broecker, Franz Josef, Dr.  
Schwanthaler Allee 20  
W-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Koechel, Oliver  
Hintergasse 1  
W-6719 Bubenheim(DE)  
Erfinder: Morsbach, Bernd  
Utestrasse 22  
W-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Ruppel, Wilhelm, Dr.  
Schwanthaler Allee 19  
W-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Wuensch, Martin, Dr.  
Seebacher Strasse 18  
W-6702 Bad Duerkheim(DE)  
Erfinder: Daudel, Helmut  
Krebsgaessle 14  
W-7060 Schorndorf(DE)  
Erfinder: Gaertner, Uwe  
Ziegeleistrasse 14  
W-7056 Weinstadt(DE)

54 Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren.

57 Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_3$ -freisetzenden Stoffen, wobei die getaktete überstöchiometrische  $\text{NH}_3$ -Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte  $\text{NH}_3$  weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist,

wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten  $\text{NO}_x$  aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abscheidegrades bestimmt wird.

EP 0 515 857 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_3$ -freisetzenden Stoffen.

Die Stickoxidemissionen in den modernen Industriestaaten werden durch die Emittenten, Verkehr, fossil befeuerte Kraftwerke und Industrieanlagen bestimmt. Während die Kraftwerks- und Industrieemissionen durch den Bau entsprechender Abgasreinigungsanlagen zurückgehen, tritt der Anteil des Verkehrs immer mehr in den Vordergrund.

Beim Benzinmotor können die Stickoxide auf bekannte Weise durch einen Drei-Wege-Katalysator bei stöchiometrischer Fahrweise reduziert werden, wobei die unverbrannten bzw. teiloxidierten Komponenten des Abgases als Reduktionsmittel für die gebildeten Stickoxide idealerweise im stöchiometrischen Verhältnis zur Verfügung stehen.

Beim gemischgeregelten Dieselmotor ist diese Art der Stickoxidminderung durch die prinzipbedingt überstöchiometrische Fahrweise nicht möglich. Andererseits haben die Stickoxidemissionen aus Dieselmotoren, insbesondere aus den im Nutzfahrzeugbereich dominierenden verbrauchsgünstigen Direkteinspritzern einen hohen Anteil an den Gesamtemissionen.

Aus der DE 24 58 888 ist ein Katalysator bekannt, mit dem Stickoxide unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  als Reduktionsmittel selektiv zu Stickstoff und Wasser umgesetzt werden. Dieser Katalysator wird in großem Umfang eingesetzt in einem Verfahren zur Stickoxidminderung von Kraftwerksabgasen, bei dem dem Rauchgas, bezogen auf den gewünschten Umsatz,  $\text{NH}_3$  im stöchiometrischen Verhältnis kontinuierlich zugegeben wird. Dieses Verfahren ist in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Zur Regelung der  $\text{NH}_3$ -Dosierung ist bei diesem Verfahren eine Messung der  $\text{NO}_x$ -Eintritts- und Austrittskonzentration neben der Bestimmung der Rauchgasmenge erforderlich.

Diese Regelung hat sich bei dem im Kraftwerksbereich auftretenden langsamen Abgasmengen- und  $\text{NO}_x$ -Konzentrationsänderungen als vorteilhaft erwiesen, ist jedoch für die außerordentlich starken und schnellen Mengen- und Konzentrationsänderungen wie sie im Betrieb eines Nutzfahrzeugdieselmotors auftreten, aufgrund der großen Zeitkonstanten der Regelung ungeeignet.

In einer Veröffentlichung der Erfinder (Dr. Agar/Dr. Ruppel), wird dargestellt, daß eine adsorptive Beladung des Katalysators mit  $\text{NH}_3$  und anschließender Arbeitsphase, in der das adsorbierte  $\text{NH}_3$  mit dem  $\text{NO}_x$  des zu behandelnden Gases abreagiert, von Vorteil ist. Bei dieser Betriebsweise sind aufgrund der Vorbeladung des Katalysators mit  $\text{NH}_3$  starke Schwankungen von Abgasmenge und  $\text{NO}_x$ -Konzentration kein Problem. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß die Durchströ-

mungsrichtung durch den Katalysator periodisch umgekehrt werden muß, um einen definierten Beladungszustand des Katalysators zu erhalten.

Diesen Nachteil umgeht einer Regelung der  $\text{NH}_3$ -Dosierung wie sie in der DE 38 25 206 beschrieben ist. Diese Regelung sieht eine getakte überstöchiometrische Zudosierung des Reduktionsmittels  $\text{NH}_3$  ohne Strömungsumkehr vor, kann jedoch deshalb nicht auf  $\text{NO}_x$ -Konzentrationsmessungen vor und hinter Katalysator verzichten, da der Beladungszustand des Katalysators bei dieser Betriebsweise nicht definiert ist, ein Mangel der eben durch Messung der  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen ausgeglichen werden muß.

Die Nachteile dieser beiden Verfahren, periodische Strömungsumkehr bzw.  $\text{NO}_x$ -Konzentrationsmessungen machen den Einsatz derselben im Nutzfahrzeugbereich unpraktikabel.

Es stellte sich daher die Aufgabe, die Stickoxidemissionen von Kraftfahrzeugdieselmotoren zu mindern.

Diese Nachteile lassen sich erfindungsgemäß dadurch vermeiden, daß die getaktete überstöchiometrische  $\text{NH}_3$ -Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte  $\text{NH}_3$  weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist, wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten  $\text{NO}_x$  aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abscheidegrades bestimmt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Katalysator in einer Beladungsphase mit  $\text{NH}_3$  beladen. Durch diese Beladung bildet sich im Katalysator eine relativ steile  $\text{NH}_3$ -Adsorptionsfront aus, wie umfangreiche Untersuchungen gezeigt haben. Das Fortschreiten dieser Adsorptionsfront im Katalysator wird durch einen an bestimmter Stelle im vorderen Bereich des Katalysators platzierten Sensor in der Weise detektiert, daß die mit der Adsorptionsfront auftretende hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration in der Gasphase erfaßt wird. Dabei kann der Sensor direkt in einem Wabenkanal des Katalysators bzw. zwischen zwei Katalysatorelementen platziert werden oder aber an der vorgesehenen Stelle im Katalysator ein kleiner Teilgasstrom entnommen und einem außenliegenden Sensor zugeführt werden. Die Stelle, an der der Sensor platziert wird, ist vorzugsweise so zu wählen, daß bei Auftreten einer der Detektionsschwelle des Sensors entsprechenden  $\text{NH}_3$ -Konzentration in der Gasphase, die  $\text{NH}_3$ -Konzentration im dahinterliegenden Teil des Kataly-

sators durch Adsorption und Reaktion so abgesenkt wird, daß am Austritt des Katalysators keine unzulässigen Restkonzentrationen am  $\text{NH}_3$  auftreten.

Diese Stelle ist durch Versuche oder reaktionskinetische Betrachtungen im einzelnen Anwendungsfall zu ermitteln. Nach Detektion der vorgegebenen  $\text{NH}_3$ -Konzentration durch den Sensor wird die  $\text{NH}_3$ -Zufuhr abgeschaltet. Die dem Katalysator in der Gesamtperiode, d.h. in der Beladephase und der sich anschließenden Abreaktionsphase vom Dieselmotor zugeführte  $\text{NO}_x$ -Menge läßt sich aus den Motorbetriebsdaten Drehzahl und Regelstangenweg oder andere Betriebsparameter unter Zuhilfenahme des bekannten Motorkennfeldes über die Zeit näherungsweise aufintegrieren.

Wenn diese  $\text{NO}_x$ -Menge in etwa diejenige Menge erreicht, die stöchiometrisch der über die Beladephase zudosierten  $\text{NH}_3$ -Menge entspricht, ist der Gesamtzyklus beendet und es beginnt ein neuer Zyklus mit der Beladephase wie oben beschrieben.

In Betriebspunkten mit höheren Abgastemperaturen kann es je nach Anwendungsfall erforderlich werden, von der oben beschriebenen Fahrweise abzugehen, da die  $\text{NH}_3$ -Adsorptionsfähigkeit des Katalysators mit steigender Temperatur abnimmt. In diesen recht seltenen Betriebsphasen, die im allgemeinen bei konstantem Vollastbetrieb auftreten, kann  $\text{NH}_3$  entsprechend der  $\text{NO}_x$ -Produktion des Motors stöchiometrisch zudosiert werden, da einerseits die Schwankungen der Betriebsparameter nicht so ausgeprägt sind und da andererseits evtl. überschüssiges  $\text{NH}_3$  vom Katalysator bei den vorliegenden hohen Temperaturen oxidiert wird und so nicht zu unzulässigen  $\text{NH}_3$ -Emissionen führt.

An den zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderliche Sensor wird die Aufgabe gestellt,  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen in Höhe von 400 bis 4000 ppm, vorzugsweise 1000 bis 2000 ppm, zu detektieren.

Die erfindungsgemäße Ausführung des Sensors beruht auf der Erfassung der positiven Wärmetönung der katalytischen Oxidation des  $\text{NH}_3$ . Das Meßgas wird dazu über einen entsprechenden Meßkatalysator geleitet und die aus der Reaktionswärme resultierende Differenz der Gastemperaturen vor und hinter Katalysator, die dem  $\text{NH}_3$ -Gehalt proportional ist, erfaßt. In einer speziellen Ausführungsform wird der Meßgasstrom, wie bereits beschrieben, aus dem Prozeß der Abgasentstickung entnommen, auf eine Temperatur zwischen  $200^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $350^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$ , thermostatisiert und axial über eine spiralförmig gewickelte katalytisch beschichtete Metallfolie geleitet, die den Meßkatalysator bildet. Vorzugsweise besteht die katalytische Beschichtung aus Edelmetallen, insbesondere Platin.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform

wird zu dem oben beschriebenen Sensor ein zweiter Sensor der beschriebenen Art in der Weise eingesetzt, daß er mit Abgas vor oder hinter Reduktionsmittelzugabe beaufschlagt wird. Als Signal wird in diesem Fall das Ansteigen bzw. das Abfallen der Differenz der an den beiden Sensoren gemessenen Temperaturdifferenzen verwendet. Auf diese Weise läßt sich der Störeinfluß, der durch die Oxidation von im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid an dem Meßkatalysator bedingt ist, eliminieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich an folgendem Beispiel erläutern:

Ein Katalysator wurde mit einem Gemisch aus 85 %  $\text{N}_2$ , 5 %  $\text{O}_2$  und 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer Beimischung von 1000 ppm  $\text{NO}$  bei verschiedenen Temperaturen beaufschlagt. Nach dem ersten Drittel des Katalysators wurde ein Teilgasstrom entnommen und über einen erfindungsgemäßen Sensor geleitet. Zum Zeitpunkt 0 wurde dem Gasgemisch  $\text{NH}_3$  über stöchiometrisch zudosiert. Nach 2 Minuten stellte sich an dem Sensor eine Temperaturdifferenz ein, worauf die  $\text{NH}_3$ -Dosierung unterbrechen wurde. Nach 7 Minuten war das eingegebene  $\text{NH}_3$  weitgehend abreagiert, was sich auch an einem Anstieg des  $\text{NO}$ -Gehaltes hinter dem Katalysator zeigte. Zu diesem Zeitpunkt wurde die  $\text{NH}_3$ -Dosierung wieder aufgenommen und die beschriebene Vorgehensweise festgesetzt. Nach wenigen Zyklen stellten sich dabei konstante Verhältnisse ein. Dieses vereinfachte Laborexperiment zeigt die grundsätzliche Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

### 35 Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_3$ -freisetzenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die getaktete überstöchiometrische  $\text{NH}_3$ -Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte  $\text{NH}_3$  weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist, wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten  $\text{NO}_x$  aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abscheidegrades bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe der  $\text{NH}_3$ -Zugabe so gewählt wird, daß sie in etwa der  $\text{NH}_3$ -Menge entspricht, die im Motorbetriebspunkt mit der maximalen  $\text{NO}_x$ -Produktion zur gewünschten Reduktion der Stickoxide benötigt wird. 5
  3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe des Schwellwertes 50 % der  $\text{NH}_3$ -Konzentration überschreitet, die sich bei der  $\text{NH}_3$ -Zugabe im Motorbetriebspunkt mit maximaler  $\text{NO}_x$ -Produktion vor Katalysator ergibt. 10
  4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Stelle an der der  $\text{N H}_3$ -Gehalt zur Steuerung der  $\text{NH}_3$ -Zugabe bestimmt wird, in der ersten Hälfte des Katalysators liegt. 15
  5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung des  $\text{N H}_3$ -Gehaltes durch einen Sensor vorgenommen wird, der bei Erreichen des Schwellenwertes einen Schaltimpuls abgibt. 20
  6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor auf einer Differenztemperaturmessung im Gasstrom des Katalysatorbettes beruht, wobei die erste Temperaturmessung die Temperatur des Gasstromes erfaßt und die zweite Temperaturmessung die um die Reaktionswärme erhöhte Temperatur des Gasstromes nach einer der zweiten Messung vorgeschalteten katalytischen Oxidation des im Gasstrom enthaltenen  $\text{NH}_3$  erfaßt. 25
  7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor nicht im Gasstrom des Katalysatorbettes angeordnet ist, sondern außerhalb desselben angeordnet ist und mit einem Teil des Gasstromes beaufschlagt wird. 30
  8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor und das ihm zugeführte Gas thermostatisiert wird. 35
  9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchströmung des Sensors durch eine Vorrichtung konstant gehalten wird. 40
  10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß für die Regelung das Differenzsignal zweier paralleler Sensoren nach 6 bis 9 eingesetzt wird, wobei ein Sensor nach 1 bis 9 betrieben wird und der zweite Sensor mit 45
- Abgas beaufschlagt wird, das vor Reduktionsmittelzugabe entnommen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Sensor mit Abgas beaufschlagt wird, welches nach erfolgter Einmischung des Reduktionsmittels vor dem Katalysator entnommen wird. 50



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 7266

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y A	EO-A-8 300 057 (CATERPILLAR TRACTOR CO.)  * Ansprüche 1,8,9; Abbildung 3 * ---	1 4-6	801053/36 801053/30
Y A	EP-A-0 328 777 (BASF AG)  * Anspruch *	1 2	
A	EP-A-0 232 452 (STEAG AG) * Seite 2, Zeile 19 - Seite 3, Zeile 24 *	1,5	
A	FR-A-2 414 949 (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) * Ansprüche 1,2 *	1,5,6	
			BECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			8010
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28 JULI 1992	CUBAS ALCARAZ J. L.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	